

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-144690

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 2/02

B21D 22/20

B21D 22/28

(21)Application number : 10-244530

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 31.08.1998

(72)Inventor : MORIWAKI YOSHIO
IWASE AKIRA
KITAOKA SUSUMU
IDA MAMORU
MATSUMOTO ISAO

(30)Priority

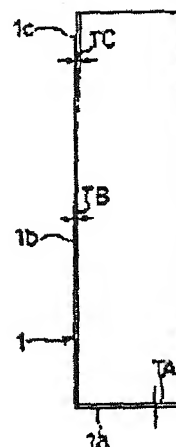
Priority number : 09243120 Priority date : 08.09.1997 Priority country : JP

(54) BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery with a miniaturized cylindrical, angular or similar shaped battery enclosure can used for primary and secondary batteries and with reduced weight, improved in energy density as a battery, and satisfying battery quality reliability and stability.

SOLUTION: This battery houses a power generating element in a metal enclosure can 1, and the metal enclosure can 1 is a bottomed metal can having the ratio of 1.2 to 4.0 of bottom thickness (TA)/side thickness (TB) having cylindrical, angular or similar shape. The metal enclosure can 1 is composed of a material consisting essentially of aluminum. Further, a number of grooves vertical to a shallow bottom face are formed on the battery interior face side of at least the metal enclosure can 1. Further, a nickel layer is preferably arranged on the battery interior face side. The metal enclosure can 1 consisting essentially of aluminum can be made in the ratio of 1.2 to 4.0 of the bottom thickness/side thickness not available conventionally, by applying DI(drawing and ironing) processing.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-144690

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

H 0 1 M 2/02

F I

H 0 1 M 2/02

A

F

B 2 1 D 22/20

B 2 1 D 22/20

E

22/28

22/28

B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-244530

(22) 出願日 平成10年(1998) 8月31日

(31) 優先権主張番号 特願平9-243120

(32) 優先日 平 9 (1997) 9月 8 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 森脇 良夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 岩瀬 彰

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 北岡 進

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石原 勝

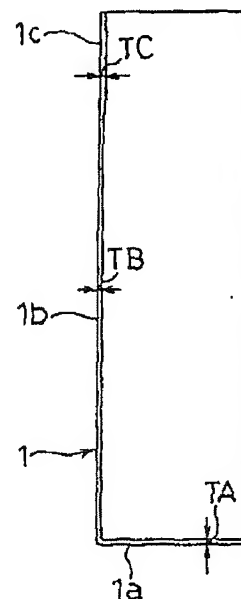
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 一次電池、二次電池に使用する円筒形や角形あるいはそれらに類似した形状の電池外装缶の小型化、軽量化を図り電池としてのエネルギー密度を向上し、併せて電池の品質信頼性および安全性を満足する電池を提供する。

【解決手段】 発電要素を金属外装缶1に収納した電池であって、その金属外装缶1が円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚(TA)/側厚(TB)が1.2~4.0の値を有する底金属缶であり、該金属外装缶1がアルミニウムを主体とする材料で構成される。さらに、少なくとも金属外装缶1の電池内面側には無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていること、さらに前記電池内面側にはニッケル層が配されたものであることが好ましい。この金属外装缶は絞りとシゴキによるD I加工を施すことにより、アルミニウムを主体とする金属外装缶1を従来にない底厚/側厚の値、すなわち1.2~4.0の値にすることが可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、その金属外装缶が円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚／側厚が1.2～4.0の値を有する有底金属缶であり、該金属外装缶がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で構成されたことを特徴とする電池。

【請求項2】 少なくとも金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】 電池内面側に形成される無数の浅い底面に垂直な溝の深さが0.5～10.0μmである請求項2記載の電池。

【請求項4】 金属外装缶がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で、少なくともその電池内面もしくは外面のいずれかの側に30μm厚以下のニッケル層を配しているもので構成されたことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の電池。

【請求項5】 金属外装缶に使用する素材のアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料のヴィッカーズ硬度を示すHV値に対し、金属外装缶成形後の金属外装缶の側壁部のHV値が1.2倍以上の値を有する請求項1から4のいずれかに記載の電池。

【請求項6】 金属外装缶の側壁部の肉厚に関し、電池封口部周辺の側厚が他の部分の側厚より少なくとも10～30%厚いことを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の電池。

【請求項7】 金属外装缶が角形、あるいはそれに類似の形状を有し、該金属外装缶の縦切断面、横切断面における電池内面側のコーナー部が半径0.5mm以下の曲率形状であることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の電池。

【請求項8】 アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板を有底筒状に絞り成形し、前記有底筒状に成形された缶の側部をシゴキ率が10～80%の範囲になるように連続的にシゴキ加工しつつ、その電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成した円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚／側厚が1.2～4.0の値を有する有底の金属外装缶を作製し、これを用いて電池とする電池の製造方法。

【請求項9】 アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板で、少なくとも電池内面もしくは外面のいずれかの側にニッケル層を配したものをを用いた請求項8記載の電池の製造方法。

【請求項10】 シゴキ率が30～80%の範囲になるように連続的にシゴキ加工する請求項8または9記載の

電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一次電池、二次電池などの電池に関するものであり、特に円筒形や角形の電池の金属外装缶（金属ケース）の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル機器の一層の普及に伴い、小型の一次電池および二次電池の需要が高まっている。一次電池としては、マンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池、それにリチウム電池を主体にそれぞれの用途に応じて多用されている。また、二次電池としては、これまでアルカリ水溶液を電解液として用いるアルカリ蓄電池であるニッケル・カドミウム蓄電池、さらには水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル・水素蓄電池が多く用いられてきたが、最近ではより軽量、高エネルギー密度を特徴とする有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池が急激に市場に進出してきた。

【0003】そして、ポータブル機器用小型二次電池を中心に、電池形状も従来からの代表的形状であった円筒形、コイン形に加え、近年では角形が増え始め、最近ではさらにベーパー状の薄形電池も登場しつつある状況である。

【0004】これらの電池に求められる性能の中で、最近の重要な傾向として、電池の高エネルギー密度化がある。電池のエネルギー密度には大きく二つの示し方がある。

【0005】その一つは体積エネルギー密度（Wh/l）で、これは電池の小型化の指標として用いられる。もう一つは重量エネルギー密度（Wh/kg）で、これは電池の軽量化の指標として用いられる。

【0006】この、小型化や軽量化の指標である体積エネルギー密度や重量エネルギー密度の高い電池が市場からの要望で重要視され、各電池系共に電池のエネルギー密度の競争が熾烈である。

【0007】電池のエネルギー密度の高さを決めるのは、発電要素を構成する正極や負極の電池活物質が中心であるが、その他に電解質やセパレータも重要であり、現在これらの電池の高エネルギー密度化のための改良が非常に活発に行われている。

【0008】一方、これらの発電要素を収納する電池のケース、すなわち電池の外装缶の小型化、軽量化も従来見落としがちであったが、近年重要な問題として見直され、積極的な改善が図られている状況にある。電池の外装缶をより薄肉にできれば、従来と同一形状で薄肉にした部分に、より多くの電池活物質を収容することが可能となり、電池全体での体積エネルギー密度を向上させることができる。また、電池の外装缶をより比重の軽い軽量化材料にできれば従来と同一形状で軽量化にした事に

より、電池全体の重量が低減でき、電池全体での重量エネルギー密度を向上させることができる。

【0009】これまで、電池外装缶の体積エネルギー密度を向上する特筆すべき技術として、D I工法の採用がある。従来鉄系の金属材料を用いて電池缶を作製するのにそれまで絞り加工が主として用いられていたが、最近絞りとしごきの両方を用いたD I (drawing & ironing) 工法が注目されている。従来の電池缶の製造方法としては、プレス機による深絞り工程を複数工程繰り返すことにより所定形状の電池缶を作製する工法（以下「絞り単独工法」と称す。）と、特公平7-99886号公報などで知られている、プレス機による深絞り工程によってカップ状中間製品を製作した後、シゴキ機によるシゴキ工程によって前記カップ状中間製品から所定形状の円筒形の電池缶を作製する工法、いわゆる「D I工法」とが知られている。

【0010】「D I工法」は「絞り単独工法」に比較し、工程数の削減による生産性の向上、缶側周壁の肉厚減少による軽量化及び容量アップ、応力腐食の低減等の長所があり、その利用率が高まってきている。そして従来は、上記製造方法において、電池缶の耐圧強度や封口部の強度を確保するため、電池缶素材として比較的高硬度のニッケルメッキ銅板が用いられていた。このD I工法の採用により外装缶の薄肉化が図られ、電池として約5%程度の体積エネルギー密度の向上が可能となったと言われている。

【0011】また、電池の外装缶をより比重の軽い軽量化材料に変える例として、従来の圧延銅板（比重：約7.9g/cc）に変え、より軽量化が可能なアルミニウム合金板（比重：約2.8g/cc）を採用した角形リチウムイオン電池の外装缶が有名である。携帯電話用に電池の軽量化を図った結果、この場合も素材をアルミニウム合金に変更することにより、外装缶の軽量化が図られ、電池全体で約10%の重量エネルギー密度を向上させた例が知られている。そのアルミニウム外装缶による二次電池の一例は特開平8-329908号公報などに示されるものがある。なおこれまで、アルミニウムあるいはアルミニウム合金を用いた電池缶の作製法としては、インパクト加工、絞り加工が多用されていた。

【0012】また、これまでの実際に使用されている電池で全電池重量中の外装缶の占める重量比率としては、電池サイズによりややバラツキがあるが冷間圧延銅板を用いたもので、円筒形のニッケル・水素蓄電池やリチウムイオン二次電池では10~20wt%程度であり、角形のニッケル・水素蓄電池やリチウムイオン二次電池ではこれが30~40wt%程度と約円筒形の二倍の値を有していた。最近、角形のリチウムイオン二次電池の外装缶材料にアルミニウムまたはアルミニウム合金を用いることにより、この値が20~30wt%に低減されている。

【0013】これらの電池のケース、すなわち電池の外装缶の小型化、軽量化の動きは以上のような電池のエネルギー密度の向上に対して有効であるが、一方で電池は、充電あるいは放電の反応において物質の変化を伴う化学反応を利用するものであり、使用においてエネルギー密度と共に重要で無視できない性能として品質の信頼性および安全性がある。放電専用の一次電池においては、長期保存での容量確保や漏液防止、安定した放電特性などの品質の信頼性が不可欠である。充放電を繰り返す二次電池においては、一次電池で要求される特性に加えてサイクル寿命や安全性などの性能がさらに重要である。

【0014】従来、この電池の外装缶に関し、高エネルギー密度化と品質信頼性および安全性の両方を満足することが非常に困難な状況にあった。すなわち、電池の外装缶に関して高エネルギー密度化を図ろうとすると、電池の変形や異常事態には割れを生じて電解液が漏液するなどのトラブルを伴うことが多かった。一方、堅牢な外装缶にすると高エネルギー密度化を犠牲にすることが多く、この二つのトレードオフの関係を改善する効果的な方法は見あたらなかった。

【0015】先に示した外装缶を製作する工法で、絞りとしごきによるD I工法による方法が薄肉で軽量の電池の高エネルギー密度化と電池の品質信頼性および安全性の両方を比較的満足する優れた方法であったが、これに関してもさらなる性能向上および品質信頼性および安全性の改善が求められていた。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】このような一次電池、二次電池の市場における電池の小型化、軽量化の要望は強く、より利便性を求められている。一方でこれらの電池の品質信頼性および安全性は必要不可欠であり、従来は電池の小型化、軽量化を可能とする電池のエネルギー密度向上と電池の品質信頼性および安全性の両方を満足することが不十分であった。

【0017】また、アルミニウム系金属材料で外装缶を製作する工法に関しては、従来の方法では外装缶の薄肉化が不十分であり、結果的に電池の小型化、軽量化が十分ではなかった。

【0018】本発明は、上記の問題点を改善するもので、一次電池、二次電池に使用する円筒形や角形あるいはそれらに類似した形状の外装缶の小型化、軽量化を図り電池としてのエネルギー密度を向上し、併せて電池の品質信頼性および安全性を満足する電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、その金属外装缶が円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚／側厚が1.2~4.0の値を有する有底金属缶であり、

該金属外装缶がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で構成されたことを特徴とする電池である。また、上記において少なくとも金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝が形成されており、あるいは電池内面側に形成される前記溝の深さが0.5~10.0μmであることを特徴とする電池に係るものである。

【0020】また上記電池において、金属外装缶がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で、少なくとも電池内面もしくは外面のいずれかの側に30μm厚以下のニッケル層を配しているもので構成されたことを特徴とする電池である。

【0021】さらに本発明は、アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板を有底筒状に絞り成形し、前記有底筒状に成形された缶の側部をシゴキ率（但しシゴキ率(%)は次の定義とする。シゴキ率(%)=(元の厚み-シゴキ後の厚み)×100/元の厚み)が10~80%の範囲になるように連続的にシゴキ加工(DI加工)しつつ、その電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成した円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚/側厚が1.2~4.0の値を有する有底の金属外装缶を製作し、これを用いて電池とする電池の製造方法である。この場合、アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板で少なくとも電池内面もしくは外面のいずれかの側にニッケル層を配したものをを用いたものや、シゴキ率が30~80%の範囲になるように連続的にシゴキ加工することが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の電池は、発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、その金属外装缶が円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚/側厚が1.2~4.0の値を有する有底金属缶であり、該金属外装缶がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で構成されたことを特徴とする電池である。従来アルミニウムを主体とする金属材料で構成された金属外装缶で円筒形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚/側厚が1.2~4.0の値を有する金属外装缶による電池は見あたらなかった。角形、あるいはそれに類似の形状を有する金属外装缶による電池はいくつかの例が知られているが、底厚/側厚についてはいずれも1.2未満であり、底厚/側厚が1.2~4.0の値を有する金属外装缶による電池は知られていなかった。本発明は特に金属外装缶を絞りとしシゴキによるDI加工する事を特徴としており、これにより従来にない底厚/側厚の値を実現できる。本発明により初めてより薄肉で軽量の電池の高エネルギー密度化と電池の品質信頼性および安全性の両方を満足することが

できる。

【0023】また本発明の電池は、少なくとも金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝、換言すれば、金属外装缶の側壁の電池内面側に金属外装缶の軸方向に平行な無数の浅い溝が形成されていることを特徴とする電池である。この場合前記溝の深さは特に0.5~10.0μm程度が好ましい。従来の金属外装缶の電池内面側は比較的平坦な表面状態が形成されていたが、本発明の金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成することにより、発電要素である電極板と金属外装缶との電気的な接触抵抗を著しく低減する効果を付加できる。

【0024】またこれらの電池において、金属外装缶がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で、少なくともその電池内面もしくは外面のいずれかの側に30μm厚以下のニッケル層を配しているもので構成されたことを特徴とする電池である。この電池内面側に30μm厚以下のニッケル層を配していることにより、素材のアルミニウムが電解液と直接接することがなくなり、結果的に金属外装缶の耐食性が向上できる効果を付与できる。また、電池外面側に30μm厚以下のニッケル層を配していることにより、複数の電池を接続してパックを構成する際にリード接続の強度を向上させることができる。

【0025】また上記電池において、金属外装缶に使用する素材のアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料のヴィッカース硬度を示すHV値に対し、金属外装缶成形後の金属外装缶の側壁部のHV値が1.2倍以上の値を有するというものであり、金属外装缶の加工硬化値を限定している。

【0026】さらに上記電池において、金属外装缶の側壁部の肉厚に関し、電池封口部周辺の側厚が他の部分の側厚より少なくとも10~30%厚いことを特徴とするものである。これは、電池を使用する場合、電池内の圧力が上昇して耐圧強度的に一番の弱点が電池封口部周辺にあることに起因する。したがって、耐圧的に弱い電池封口部周辺の側厚を他の部分の側厚よりも少なくとも10~30%厚くすることにより密閉強度を維持することが可能となる。

【0027】さらに上記電池において、金属外装缶が角形、あるいはそれに類似の形状を有し、該金属外装缶の縦切断面、横切断面における電池内面側のコーナー部が半径0.5mm以下の曲率形状であることを特徴とする。電池内面側のコーナー部を半径0.5mm以下の曲率形状にすることにより、電池内の耐圧強度を高めつつ、かつ正極、負極、セパレータなどの発電要素をより無駄なく電池内に収容できる。

【0028】本発明の電池の製造方法は、アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板を有底筒状に絞り成形し、前記有底筒

状に成形された缶の側部をシゴキ率が10～80%の範囲になるように連続的にシゴキ加工しつつ、その電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成した円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚／側厚が1.2～4.0の値を有する有底の金属外装缶を作製し、これを用いて電池とする電池の製造方法である。この場合、アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板が、少なくとも電池内面もしくは外面のいずれかの側にニッケル層を配したもので構成されるようにすると有効である。また、シゴキ率が特に30～80%の範囲になるように連続的にシゴキ加工するとさらに好ましい。

【0029】本発明の電池の製造方法は、アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板を高いシゴキ率によって底厚／側厚が1.2～4.0の値を有する有底の金属外装缶を作製できる効果を有す。

【0030】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

【0031】（実施例1）本発明の実施例1として、金属外装缶材料がアルミニウムを主体とする合金材料で、少なくとも金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝が形成されている円筒形のリチウムイオン二次電池について説明する。

【0032】まずこの電池に用いた金属外装缶を、図1、図2を参照して説明する。アルミニウムを主体とする合金材料としては非熱処理型合金の展伸材であるAl-Mn系合金（3000系）の中から3003合金を選んだ。3003合金の厚さ0.5mmの板2をまず円形にくり抜き、その後プレスにより絞り加工し外径21.5mm、高さ15.5mmの有底金属缶カップ3を作製した。このカップの状態では、素材と比べて底厚、側厚ともあまり変化は認められない。

【0033】さらにこの有底金属缶カップ3をD1金型に導入し、連続的にシゴキ加工することにより外径13.8mm、高さ54.0mmのD1有底金属缶4を作製した。この状態では金属缶の側上部（耳部）5は平坦でなく加工により多少いびつな形状になっているので、側上部5を切断することにより外径13.8mm、高さ49.0mmのD1有底金属缶、すなわち金属外装缶1とした。この有底の金属外装缶1の断面図を図1に示す。

【0034】図1に示したこの金属外装缶1の底壁1aの厚み、すなわち底厚（TA）は0.5mm、側壁1bの厚み、すなわち側厚（TB）は0.35mmになっておりシゴキ率としては30%である。また、底厚（TA）／側厚（TB）＝1.43の値である。なお、ここで示した側厚（TB）は金属外装缶1の中間高さにおける側厚であり側厚の平均的な値を示すものである。一方金属外装缶の中で封口周辺部1cである上部の開口部よ

り5mm下がった位置での側厚（これを封口部周辺側厚という、TC）について示す。封口部周辺側厚（TC）は封口強度を向上する目的で中間部の側厚（TB）よりも約11%厚い0.39mmとなるように金属外装缶1を作製した。

【0035】この金属外装缶の加工前の3003合金板のヴィッカーズ硬度を示すHV値が30であり、金属外装缶成形後の側壁1bのHV値は71であり、D1加工によりHV値が2.37倍に向上した。

【0036】本発明は、この連続的にシゴキ加工するD1缶作製過程で、電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成させている。この電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝はD1缶作製過程での金型の引っ掻き傷である。この引っ掻き傷はアルミナ等の比較的硬い粒子がD1加工時に介在すると生じ易い。そのため、強制的にアルミナ粉末を有底金属缶カップの内面側表面に分散させD1加工により無数の浅い底面に垂直な溝を形成しやすくした。

【0037】D1加工した有底の金属外装缶の電池内面側の表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、きれいに無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていることを確認した。この場合前記溝の深さは特に0.5～3μm程度であった。このようにして、本発明の電池に用いる金属外装缶の作製は完了した。

【0038】次に上記によって作製した金属外装缶を用いて円筒形のリチウムイオン二次電池を作製した。まず発電要素である正極とセパレータ、負極を準備した。正極はLiCoO₂、アセチレンブラックよりなる導電剤、フッ素樹脂結着剤などをペースト状に混合し、アルミニウム箔基板上に塗着し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形し電極とした。なお、この正極板は電池の金属外装缶と直接接点させるために正極のアルミニウム箔基板だけでなる部分を設けた。セパレータは厚さが0.027mmのポリエチレン微多孔膜を用いた。負極は球状の黒鉛にスチレンブタジエンラバー（SBR）結着剤とカルボキシメチルセルロース（CMC）増粘剤などを添加しペースト状とし、銅箔基板上に塗着し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形し電極とした。

【0039】次に正極と負極をセパレータを介在させて渦巻き状に巻回し、先の金属外装缶に収納した。この場合渦巻き状に巻回した最外周部分は正極のアルミニウム箔基板だけでなる部分であり、金属外装缶の正極端子と正極板とが直接電氣的に接続されている。また、密閉電池のキャップ部である負極端子と負極板との接続をニッケルリード片で行った。

【0040】電解液としては、エチレンカーボネート（EC）－ジエチルカーボネート（DEC）をモル比で1：3の割合に配合したものに1mol/lの割合で六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を溶解して電解液とした。この電解液を電池内に注液し、通常のレーザ封

口により金属外装缶と封口キャップを封口し密閉電池とした。この電池は、直径が14mm、高さ50mmの円筒形単三(AA)サイズである。電池の容量は600mAhを有する。この電池は本実施例の電池として電池Aとする。

【0041】この本実施例の電池Aと性能比較を行うために比較例として電池Bの作製と評価を試みた。電池Bの本実施例の電池Aと異なる点は、金属外装缶の構成が異なっている点である。

【0042】すなわち、電池Bは3003合金の厚さ0.5mmの板を使用した点では電池Aと同様であるが、缶の製作を絞り単独工法によっており、この絞り缶による有底の金属外装缶の底厚は0.5mmであるが、側厚は0.43mmであり、この場合の底厚/側厚=1.16の値である。また、電池Bの金属外装缶の電池内面側は無数の浅い底面に垂直な溝を形成しておらず比較的平坦であった。

【0043】この二つの電池A、Bの特性を比較すると次のような事が言えた。第一に、金属外装缶の側厚が電池Aに比べて電池Bは0.08mm厚くなり、その結果、電池の発電要素を収納する有効体積が電池Aに比べて約2.5%減少し、電池Bの電池容量は585mAhになり、体積エネルギー密度としても約2.5%減少するものになった。

【0044】第二に、高率放電特性に違いが認められた。図3に20℃での高率(1CmA)放電での特性比較図を示す。図3に見られるように中間放電電圧で1CmAで約30~50mV電池Bは電池Aより放電電圧が低く、この結果は実際の電池の使用で起こる高率放電状態に大きな問題となることを示している。近年これらのリチウムイオン二次電池においては、実使用での高率放電特性が重要視されており、定W放電で電圧低下が大きいことはかなり大きな問題である。この点、本実施例の電池Aは、金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていることにより高率放電時の放電電圧の低下を抑制する効果があることが確認された。

【0045】上記の電池のエネルギー密度の点、高率放電の点で本実施例の電池Aは比較例の電池Bより優れた性能を有することが確認できた。その他の評価においては二つの電池で顕著な差異は認められなかった。

【0046】この事により、本発明は有底の金属外装缶として従来多用されていた鉄系の銅板などに比べれば、金属外装缶自体の重量が軽くなり、電池の重量エネルギー密度が大幅に向上することが可能になる。また、底厚/側厚の値を上げることにより、素材の加工硬化を促進できより薄型でも高強度化が図れることも解った。これらにより、本発明のものは目的とした電池の高エネルギー密度と高信頼性について、その両立が図れる電池であった。

【0047】(実施例2)次に本発明の実施例2とし

て、金属外装缶材料がアルミニウムを主体とする合金材料で、少なくとも金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝が形成されており、かつその電池内面側にはニッケル層が配されたもので構成した角形のリチウムイオン二次電池について説明する。

【0048】電池に用いた金属外装缶は、アルミニウムを主体とする合金材料として、非熱処理型合金の展伸材であるAl-Mn系合金(3000系)の中から3003合金を選んだ。3003合金の厚さ0.6mmの板の両面に5μmの厚さのニッケルメッキが施された板をプレスにより絞り加工し有底金属缶カップを作製した。このカップの状態では、素材と比べて底厚、側厚ともあまり変化は認められない。

【0049】さらにこの有底金属缶カップをD1金型に導入し、連続的にシゴキ加工することにより幅22mm、高さ52mm、厚さ8mmの外径寸法を有するD1有底金属缶を作製した。この状態では金属缶の側上部(耳部)は平坦でなく加工により多少いびつな形状になっているので、側上部を切断することにより高さ48mmの有底の金属外装缶とした。図4に示すように、この金属外装缶7の底厚(TA)は0.6mm、側厚(TB)は0.45mmになっておりシゴキ率としては25%である。また、底厚/側厚=1.33の値である。なお、ここで示した側厚(TB)は金属外装缶7の中間高さにおける側厚であり側厚の平均的な値を示すものである。

【0050】一方金属外装缶7の中で封口周辺部である上部の開口部より5mm下がった位置での側厚(これを封口部周辺側厚という、TC)について示す。封口部周辺側厚(TC)は封口強度を向上する目的で中間部の側厚(TB)よりも約11%厚い0.5mmとなるように金属外装缶7を作製した。

【0051】この金属外装缶7の加工前の3003合金板のヴィッカーズ硬度を示すHV値が30であり、金属外装缶成形後の側壁部のHV値は58であり、D1加工によりHV値が1.93倍に向上した。

【0052】またこの連続的にシゴキ加工するD1缶作製過程で、電池内面側に無数の浅い溝を、金属外装缶7の軸方向に平行な方向、すなわち底面に垂直な方向に形成させた。また、D1缶作製過程で金型により電池内面側のコーナー部8、すなわち底面9と側面10に存在するコーナー部、側面10と側面10に存在するコーナー部を曲率形状としての曲率半径Rを0.4mmとした。通常、角形電池においてこの曲率半径Rの値は大きい方が内圧強度的には有効であるが、限られた有効体積の中で内圧強度を有効に保持し、かつ発電要素等を有効に収容するためには曲率半径Rが0.5mm以下の曲率形状を有したものであることが重要であり、本実施例においては図4に示すようにこれらのコーナー部8の曲率半径のRを0.4mmとした。これにより、金属外装缶の薄

肉化を図っても電池内の耐圧強度を維持することが可能になった。

【0053】次に上記によって作製した金属外装缶を用いて角形のリチウムイオン二次電池を作製した。まず発電要素である正極とセパレータ、負極を準備した。正極は LiCoO_2 、アセチレンブラックよりなる導電剤、フッ素樹脂結着剤などをペースト状に混合し、アルミニウム箔基板に塗着し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形し電極とした。なお、この正極板は電池の正極端子と接続が可能となるようにリードを取り付けた。セパレータは厚さが0.027mmのポリエチレン微多孔膜を用いた。負極は球状の黒鉛にスチレンブタジエンラバー(SBR)結着剤とカルボキシメチルセルロース(CMC)増粘剤などを添加しペースト状とし、銅箔基板に塗着し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形し電極とした。なお、この負極板は電池の金属外装缶と直接接点させるために負極の銅箔基板だけでなる部分を設けた。

【0054】次に正極と負極をセパレータを介在させて渦巻き状に巻回し、先の金属外装缶に収納した。この場合渦巻き状に巻回した最外周部分は負極の銅箔基板だけでなる部分であり、金属外装缶の負極端子と負極板とが直接電氣的に接続されている。また、密閉電池のキャップ部である正極端子と正極板との接続をアルミニウムリード片で行った。電解液としては、エチレンカーボネート(EC)ージエチルカーボネート(DEC)をモル比で1:3の割合に配合したものに 1mol/l の割合で六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を溶解して電解液とした。この電解液を電池内に注液し、通常のレーザー封口により金属外装缶と封口キャップを封口し密閉電池とした。この電池は、幅22mm、高さ48mm、厚さ8mmの角形状で、電池重量が約18gである。電池の容量は600mAhを有する。この電池は本発明の電池として電池Cとする。

【0055】なお、本実施例は、先の実施例1とは金属外装缶の極性が異なっている。先の実施例1において金属外装缶は正極として正極板と接続したが、本実施例においては、金属外装缶は負極として負極板と接続している。

【0056】この本実施例の電池Cと性能比較を行うために比較例として電池D、Eの作製と評価を試みた。電池D、Eの本実施例の電池Cと異なる点は、金属外装缶の構成が異なっている点である。すなわち、電池Dは3003合金の厚さ0.6mmの板の表面をニッケルメッキをしないで直接有底の金属外装缶に加工したものであり、電池Eは3003合金の厚さ0.6mmの板の表面を約1μmの厚さのニッケルメッキを施した板を有底の金属外装缶に加工したものである点が本実施例の電池Cと異なっている。なお、電池D、Eの金属外装缶の形状は本実施例の電池Cと同様であり、またいずれも連続的

にシゴキ加工するDI缶作製過程で、電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成させた点でも共通している。

【0057】従来からこのリチウムイオン二次電池分野で、負極に黒鉛を使用した電極で、負極に接する金属外装缶がアルミニウム、あるいはアルミニウム合金材料の組み合わせでは、電池の充電反応で、リチウムイオンがある電位以下の状態では黒鉛と反応するのではなく金属外装缶であるアルミニウムと反応することは良く知られている。このような反応により、金属外装缶であるアルミニウムはリチウムと化合物を形成しポロポロに崩れること、またアルミニウムと反応したリチウムは安定化してしまい、放電できにくくなることは容易に想像でき、結果的に電池としての性能が出なくなることが事前に予想された。

【0058】このことを電池C、D、Eを用いて、実際に充放電反応をさせることにより調べた。各電池の充電は、20℃で4.2Vまで最高0.5Aの定電圧定電流充電を、放電は20℃で120mAの定電流放電を終止電圧3Vまで行った。この充電と放電を繰り返して行い電池のサイクル寿命を評価した。

【0059】その結果、本実施例の電池Cは評価した500サイクルまでの寿命試験の結果極めて安定した性能を示した。これに対して電池Dは、1サイクル目の放電で電池Cに対する放電容量比率で約40%しか放電できず、同2サイクル目の放電、同3サイクル目の放電で15%、3%とさらに激減し全く使用できる電池ではなかった。一方、電池Eは、1サイクル目の放電で電池Cに対する放電容量比率で約95%放電したが、同2サイクル目の放電、同3サイクル目の放電で89%、83%とサイクルの進行と共に放電容量が低下し、約15サイクルで放電容量が全くゼロに等しくなった。なお、これらの電池においては、電池Dが5サイクルで、電池Eが19サイクルで共に電解液が漏れし金属外装缶が破損した。

【0060】なお、電池Eは3003合金の厚さ0.6mmの板の表面を約1μmの厚さのニッケルメッキを施した板を有底の金属外装缶として使用したが、この金属外装缶の電池構成前の表面観察を行った結果、表面のニッケルメッキ層が薄すぎるため、各部にニッケルのピンホールが認められた。電池Eの容量低下や金属外装缶の破損は、このピンホールによってリチウムイオンが金属外装缶であるアルミニウムと直接反応して生じたものと推定できる。

【0061】以上の結果から、リチウムイオン二次電池としてアルミニウムによる金属外装缶が負極として負極板と接続した構成である電池においては、その電池内面側にはニッケル層が配されたもので構成することが必要である。そして、そのニッケル層の厚みは、電解液と金属外装缶のアルミニウムがピンホールなども含めて直接

接触しない厚みが必要であり、3～5 μ m以上が必要と考えられる。

【0062】以上が本発明の実施例であるが、上記実施例で説明が不十分な点について以下に補足説明する。

【0063】本発明においてアルミニウムを主体とする金属外装缶の底厚／側厚について、1、2～4、0と規定している。この値は小型軽量化のためにはより高い値を有することが望ましいが、高い値にすると品質の信頼性、安全性の懸念が生じ、いくつかの試験結果より4、0までの範囲が良好とした。また、この値が1、2未満では電池の高エネルギー密度化の効果が不十分である。なお、ここで用いるアルミニウムを主体とする材料に関しては、実施例では非熱処理型合金の展伸材であるAl-Mn系合金(3000系)の中から3003合金を選んだが、本発明において純アルミニウム(JIS1000番台)あるいはアルミニウムの合金(JIS3000、4000番台等)として知られている種々のアルミニウム材料が使用できる。

【0064】次に、本発明は電池用金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成することを特徴とするが、この溝の深さは0、5～10 μ mであることが望ましい。

【0065】また、アルミニウムを主体とする金属外装缶の電池内面側に30 μ m以下のニッケル層を配することも有効である。これは金属外装缶のアルミニウムが直接電池内の電解液と接触する構造では耐食性の観点から不都合な電池系もあり、このような電池系において電池内面側に3～5 μ m以上、30 μ m以下のニッケル層を配することで耐食性の問題が解決でき、軽量のアルミニウムを使用できる効果が発揮できる。また、アルミニウムを主体とする金属外装缶の電池外面側に30 μ m以下のニッケル層を配することも有効である。これにより、複数の電池を接続してパックを構成する際にリード接続の強度を向上させることができる。

【0066】さらに、金属外装缶の側壁部の肉厚に関し、電池封口部周辺の側厚(TC)が他の部分の側厚(TB)よりも少なくとも10～30%以上厚くしていると本発明の効果を一層強調することが可能である。これは、金属外装缶の側厚をかなり薄くしても電池内の耐圧強度は比較的良好に保持できる。むしろこれらの電池で耐圧強度的に問題が生ずるのは電池封口部周辺にある。この耐圧強度的に問題のある電池封口部周辺の耐圧強度を改善するためには電池封口部周辺の側厚(TC)を他の部分の側厚(TB)よりも厚くすることが効果的であり、少なくとも10～30%以上厚くすることにより、金属外装缶全体としては薄肉化を図りつつ、耐圧強度的に重要な電池封口部周辺の側厚は必要な肉厚を確保して全体としてのバランスを向上させることが可能となる。

【0067】また、今後電池の高エネルギー密度化につ

れて、電池サイズが徐々に小型化、薄型化の方向になりつつある。その場合、金属外装缶の側壁部の厚みは出来るだけ薄くなることが望まれており、本発明のDI工法においては、このようなニーズへの技術的な対応が可能である。従来のインパクト工法、およびトランスファー絞り工法では限界である薄肉の側厚も可能であるとの結果を得ている。これにより、金属外装缶の側壁部の厚みを従来にないレベルにまで低減し、一層の電池の高エネルギー密度化を実現できる。

【0068】先の実施例では円筒形および角形のリチウムイオン二次電池の例で示したが、本発明はその他に例えばアルカリマンガン乾電池などの一次電池やリチウム一次電池、ポリマーリチウム電池、さらにはアルカリ蓄電池であるニッケル・カドミウム蓄電池やニッケル・水素蓄電池などへの適応も可能で、発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、前記金属外装缶が円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する一次電池、二次電池に使用することができる。

【0069】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、アルミニウムを主体とする金属外装缶の底厚／側厚の値を従来にない高いものにすることが出来る。これにより、従来の電池の課題であった、比較的安価で、電池の高エネルギー密度化と高信頼性・安全性の両立が図れる電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた円筒形有底の金属外装缶の断面図。

【図2】上記金属外装缶の作製工程を示す工程図。

【図3】本発明の実施例に用いた電池Aと比較例の電池Bの高率放電特性を比較する図。

【図4】本発明の他の実施例に用いた角形有底の金属外装缶を示し、(a)は縦断正面図、(b)は縦断側面図、(c)は平面図、(d)は(c)においてPで示す部分の拡大断面図、(e)は(a)、(b)において夫々Q₁、Q₂で示す部分の拡大断面図。

【符号の説明】

1 円筒有底の金属外装缶

1a 底壁

1b 側壁

1c 封口周辺部

2 素材板

3 有底金属缶カップ

4 有底金属缶

5 側上部

7 角形有底の金属外装缶

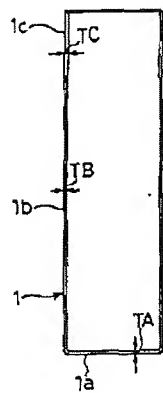
TA 底厚

TB 側厚

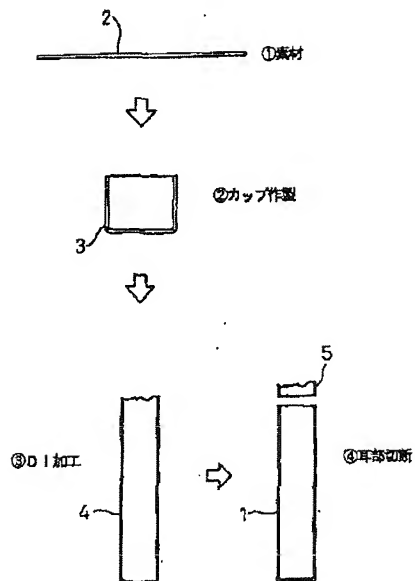
TC 封口部周辺側厚

R 曲率半径

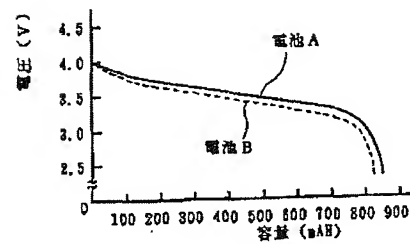
【図1】



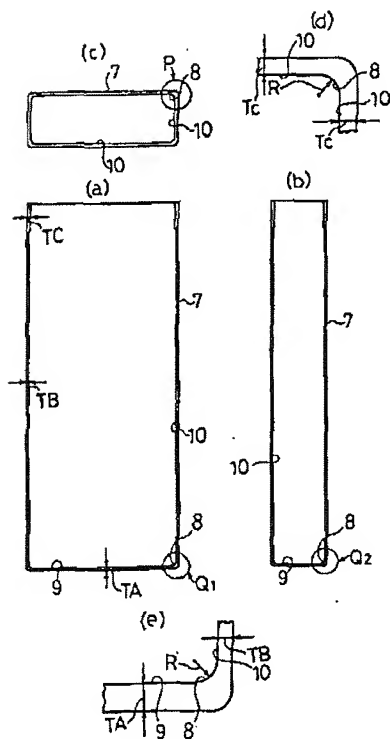
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 飯田 守
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 松本 功
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内